



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01F 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/64571 (43) Date de publication internationale: 2 novembre 2000 (02.11.00)
--	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01111

(22) Date de dépôt international: 26 avril 2000 (26.04.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/05247 26 avril 1999 (26.04.99) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HECAEN, Jean-Pierre
[FR/FR]; Appartement 94, 38, avenue Louis Bordes,
F-93240 Stains (FR). TAISNE, Laurent [FR/FR]; 84, rue
Le Pic, F-75018 Paris (FR).(74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, 25,
Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.*

(54) Title: SOLID COMPOSITION CONTAINING AT LEAST ONE SURFACTANT WITH A LOW MELTING POINT

(54) Titre: COMPOSITION SOLIDE COMPRENANT AU MOINS UN TENSIOACTIF A BAS POINT DE FUSION

(57) Abstract

The invention relates to a solid composition comprising at least one surfactant with a low melting point and at least one polymer chosen from polymers which can be obtained from the following: (i) an unsaturated sulphonic or carboxylic acid and/or unsaturated carboxylic polyoxyalkylenated-ester and an optionally unsaturated monomer, optionally comprising the functions of an ester, an amide or an aromatic nucleus; (ii) an unsaturated sulphonic or carboxylic acid, whereby the polymer comprises hydrophobic grafts; (iii) a monomer which is unsaturated and includes hydroxyl groups or hydroxyl precursors, whereby the polymer includes hydrophobic grafts; (iv) polypeptides comprising hydrophobic grafts; (v) polysaccharides which are highly depolymerized and comprise hydrophobic grafts. The invention also relates to a method for the production of said composition, whereby an aqueous solution containing the surfactant and polymer is dried, and to the use of said composition as a constitutive element of phytosanitary formulations.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet une composition se présentant sous une forme solide, comprenant au moins un tensioactif à bas point de fusion, et au moins un polymère choisi parmi ceux obtenus à partir: (i) d'acide carboxylique ou sulfonique insaturé, et/ou d'ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique insaturé, et éventuellement d'un monomère insaturé éventuellement porteur de fonctions ester, amide, ou d'un noyau aromatique; (ii) d'acide carboxylique ou sulfonique insaturé, le polymère portant des greffons hydrophobes; (iii) de monomère, insaturé, porteur de groupements hydroxyles ou précurseurs d'hydroxyles, polymère portant des greffons hydrophobes; (iv) des polypeptides portant des greffons hydrophobes; (v) des polysaccharides fortement dépolymérisés portant des greffons hydrophobes. L'invention concerne de même un procédé de préparation d'une telle composition consistant à sécher une solution aqueuse comprenant le tensioactif et le polymère, ainsi que l'utilisation d'une telle composition comme élément constitutif de formulations phytosanitaires.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION SOLIDE COMPRENANT AU MOINS UN TENSIOACTIF A BAS POINT DE FUSION

La présente invention a pour objet une composition se présentant sous une forme
5 solide, comprenant au moins un tensioactif à bas point de fusion, son procédé de
préparation et son utilisation.

Il est intéressant dans bon nombre de domaines, de pouvoir disposer de
tensioactifs se présentant sous une forme solide, de manière à être en mesure, par
exemple, de les incorporer dans des formulations solides. Une telle mise en forme
10 facilite en effet l'utilisation du tensioactif. Cependant, beaucoup de tensioactifs ne se
prêtent pas à ce genre de mise en œuvre du fait qu'ils se présentent sous une forme
liquide à température relativement faible.

Une possibilité de remédier à l'incompatibilité des tensioactifs liquides et des
formulations solides, consiste à absorber ledit tensioactif sur un support, tel que la silice
15 par exemple. Malheureusement, la silice ne peut pas toujours être mise en œuvre dans
tous les domaines, comme celui des formulations agrochimiques par exemple. En effet,
la silice n'est pas soluble dans les solutions aqueuses et a tendance à flocculer, ce qui
peut entraîner des bouchages des appareils utilisés pour appliquer la formulation
comprenant le tensioactif.

20 L'un des buts de l'invention est de proposer une mise en forme solide de
tensioactifs à bas point de fusion ne posant pas les problèmes ci-dessus.

La présente invention a donc pour objet une composition se présentant sous une
forme solide, comprenant :

- au moins un tensioactif à bas point de fusion,
- 25 • au moins un polymère choisi parmi :
 - (i) les polymères ou copolymères obtenus par polymérisation
 - d'au moins un monomère (I) porteur d'une ou plusieurs fonctions choisies
parmi les suivantes : acide carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou
précurseur d'acide carboxylique, ou acide sulfonique, sous forme acide ou
30 salifiée, et/ou
 - d'au moins un monomère (II) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique
éthyléniquement insaturé, et éventuellement
 - d'au moins un monomère (III), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou
polyéthyléniquement insaturé, non ionique en C₃-C₁₂ ;
 - 35 (ii) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère (I) porteur
d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les suivantes : acide carboxylique sous
forme acide ou salifiée, ou précurseur d'acide carboxylique, ou acide sulfonique,
sous forme acide ou salifiée, polymère comprenant en outre au moins un greffon

- hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iii) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère (V), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, porteur d'un ou
5 plusieurs groupements hydroxyles ou précurseurs de groupements hydroxyles, polymère comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iv) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un
10 greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (v) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.
- 15 La présente invention a de même pour objet un procédé de préparation de la composition consistant à effectuer les étapes suivantes :
- on prépare une solution aqueuse comprenant au moins un tensioactif à bas point de fusion, au moins un polymère,
 - on sèche la solution ainsi obtenue.
- 20 Enfin, un dernier objet de l'invention concerne l'utilisation de ladite composition comme élément constitutif de formulations phytosanitaires, plus particulièrement solides.
- La présente invention propose une solution aux problèmes de la mise en forme de produits liquides ou à bas point de fusion, qui sont habituellement formulés par
25 absorption sur un support.
- Elle possède en outre l'avantage d'avoir sa mise en forme adaptée selon les besoins. Ainsi, elle peut se trouver sous la forme d'une poudre, mais il est de même envisageable, de manière avantageuse, de procéder à une granulation ou un écaillage de la composition selon l'invention ou encore de la formulation qui la contient, sans
30 rencontrer de difficulté.
- La composition selon l'invention, présente l'avantage d'une part de se solubiliser à nouveau et d'autre part de conserver toutes les propriétés du tensioactif (comme la tension de surface), comme si le tensioactif était seul dans la solution. En d'autres termes, le polymère avec lequel le tensioactif est associé dans la composition selon
35 l'invention, est sans effet sur les propriétés du tensioactif, une fois la composition redissoute. Notons qu'un tel résultat n'était pas a priori évident, car on aurait pu s'attendre à une baisse des propriétés due à ce qu'une partie du tensioactif reste associée au polymère, comme cela arrive lorsqu'un composé est associé à un support.

Ce résultat est montré dans la figure annexée qui représente des courbes de tensions de surface de la composition selon l'invention une fois redissoute, en fonction de la concentration de la solution, comparée avec celle d'une solution comprenant seulement le tensioactif.

5 On a en outre constaté de manière totalement surprenante que l'utilisation de la composition selon l'invention permettait d'obtenir des formulations se présentant sous forme de granulés extrudés, alors que l'emploi du tensioactif seul ne permettait pas d'atteindre un résultat satisfaisant.

10 Enfin, la composition selon l'invention peut avoir un rôle d'activateur biologique de la matière active phytosanitaire entrant dans la composition de la formulation phytosanitaire.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

15 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un tensioactif à bas point de fusion.

Il est précisé que par tensioactif à bas point de fusion au sens de la présente invention, on désigne les tensioactifs présentant un point de fusion inférieur à 80°C. Plus particulièrement, lesdits tensioactifs présentent un point de fusion inférieur à 50°C. De préférence, les tensioactifs sont liquides à température ambiante.

20 Parmi les tensioactifs convenables, on peut citer notamment les tensioactifs suivants :

- les alcools gras polyoxyalkylénés
- les triglycérides polyoxyalkylénés
- les esters d'acides gras polyoxyalkylénés
- 25 - les esters de sorbitan polyoxyalkylénés
- les amides d'acides gras polyoxyalkylénés
- les amines grasses polyoxyalkylénées
- les amidoamines polyoxyalkylénées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés
- 30 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés
- les alkylphénols polyoxyalkylénés
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine
- les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les dérivés d' α - ou de β -pinènes polyoxyalkylénés
- 35 - les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation du glucose avec des alcools gras primaires présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3 par mole d'alkylpolyglycoside.

Par oxyalkylénés, on entend désigner des motifs oxyéthylénés, oxypropylénés, oxybutylénés, ou leurs combinaisons. De préférence, les tensioactifs mis en œuvre comprennent des motifs oxyéthylénés ou oxyéthylénés et oxypropylénés.

5 Le nombre de motifs oxyéthylénés (OE) et/ou oxypropylénés (OP) de ces tensioactifs non ioniques varie habituellement de 1 à 50 selon la température de fusion du tensioactif. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE ou OE/OP se situe entre 1 et 40.

10 Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

15 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de palmiste, l'huile de noix de coco) et sont de préférence éthoxylés.

Les esters d'acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement, pour la partie acide, de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

20 Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisé d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

25 Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène et/ou par l'oxyde de propylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol et/ou du polypropylèneglycol.

De même, le terme ester d'acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

30 Les amines et les amides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées.

Les amidoamines éthoxylées ou éthoxy-propoxylées ont généralement de 2 à 22 atomes de carbone pour les motifs hydrocarbonés, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylées.

35 Notons que selon le pH d'utilisation des tensioactifs comprenant des fonctions amines, ceux-ci peuvent se trouver sous une forme non ionique ou cationique.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

5 A titre d'exemples de tensioactifs du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE.

10 A titre d'exemples de tensioactifs du groupe des di- et tri- (phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP.

15 Il est de même possible de mettre en œuvre comme constituant de la composition selon l'invention, un tensioactif ionique choisi parmi :

- les alcools gras polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- les di(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- 20 - les alkylphénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés.

La fonction sulfate est la suivante : - SO_3M dans laquelle M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin tel que le sodium ou le potassium par exemple, un radical ammonium $\text{N}(\text{R}_4)^+$ avec R, identiques ou non, représentant un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comprenant 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle.

25 La fonction phosphate peut être représentée par les formules suivantes : $>\text{P}(=\text{O})[\text{OM}]$ ou $-\text{P}(=\text{O})[\text{OM}]_2$, dans lesquelles M a la même signification qu'au-dessus.

La composition selon l'invention comprend en outre au moins un polymère ou copolymère choisi parmi une liste de cinq types de (co)polymères. Par la suite et pour simplifier l'exposé, on n'utilisera que le terme de polymère, sachant qu'il désignera à la fois des homopolymères et des copolymères.

De plus, le polymère selon l'invention peut correspondre à un type de polymère ou bien à une combinaison de plusieurs d'entre eux.

On a constaté que les polymères, qui vont être décrits ci-dessous, présentaient un caractère associatif avec le tensioactif, évitant de ce fait toute séparation importante des deux composés dans une solution concentrée.

35 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, une première variante de l'invention consiste à mettre en œuvre au moins un polymère issu de la polymérisation :

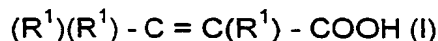
- d'au moins un monomère (I) porteur d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les suivantes : acide carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou précurseur d'acide carboxylique, ou acide sulfonique, sous forme acide ou salifiée, et/ou
- d'au moins un monomère (II) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique
- 5 éthyléniquement insaturé, et éventuellement
- d'au moins un monomère (III), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé.

Plus particulièrement, le monomère (I) est choisi parmi ceux permettant d'obtenir, après polymérisation, des motifs unitaires hydrophiles.

- 10 En outre, par fonction précurseur de fonction acide carboxylique, on entend désigner les anhydrides par exemple.

De préférence le monomère (I) comprend une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques, sous forme acide ou salifiée.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le monomère (I) correspond à la formule suivante :



formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{10} comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH.

- 20 Notons que le monomère (I) peut se trouver sous la forme d'un anhydride s'il comprend plusieurs fonctions carboxyliques.

En ce qui concerne le monomère (II) celui-ci correspond plus particulièrement à la formule suivante :



- 25 formule dans laquelle :

R^{20} est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R^{21} et R^{22} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, à la condition que l'un et l'autre ne soient simultanément un radical alkyle ou un atome d'hydrogène ; de préférence R^{21} représente un hydrogène et R^{22} un radical alkyle,

- 30 R^{23} est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 6 à 30 atomes de carbone,
 n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 et m est compris entre 0 et 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 ; la position des blocs -CH(R^{21})CH(R^{22})O- et -CH₂-CH₂O- pouvant être intervertie .

De préférence, la position desdits blocs est telle qu'apparaissant sur la formule (II) ci-dessus.

Quant au monomère de formule (III), ce dernier est plus particulièrement un monomère α , β éthyléniquement insaturé en C₃-C₁₂ non ionique.

De préférence, il correspond à la formule suivante :



5 formule dans laquelle :

les radicaux R³¹ et R³², identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀, ou un atome d'hydrogène, à la condition que R³¹ et R³², ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

de plus :

- 10 - si R³¹ est un atome d'hydrogène, alors R³², représente un groupement -COOR^a, -OCOR^a, -C₆H₄R^b, -CONHR^a ou -CON(R^a)₂,
 - si R³¹ est un radical méthyle, alors R³², représente un groupement -COOR^a, -C₆H₄R^b, -CONHR^a ou -CON(R^a)₂,

formules dans lesquelles R^a, identiques ou non, représentent un groupement alkyle en

- 15 C₁-C₁₀ ou un groupement hydroxyalkyle en C₁-C₁₀, R^b représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupement alkyle en C₁-C₄.

Les polymères correspondant à cette variante (i) pourront donc comprendre soit un monomère (I), et/ou soit un monomère (II), chacun de ces deux monomères pouvant être combiné à un monomère (III). Les polymères correspondant à cette variante

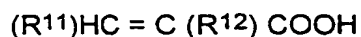
- 20 peuvent de même contenir une combinaison de chacun des trois monomères précités.

Selon un premier mode de réalisation de cette variante, on met en œuvre un polymère ou copolymère comprenant des monomères de type (I).

Selon un deuxième mode de réalisation particulier de cette première variante, on peut citer tout d'abord les polymères issus de la polymérisation d'au moins un

- 25 monomère de formule (I) et d'au moins un monomère de formule (II).

De préférence, le monomère de formule (I) mis en œuvre dans le premier et le deuxième modes précités, est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique correspondant à la formule suivante :



30 formule dans laquelle :

R¹¹, représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement -(CH₂)_n - COOH dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

R¹² représente un atome d'hydrogène, en groupement -(CH₂)_m - COOH dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄.

- 35 De préférence, R¹¹ représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou -(CH₂)-COOH, un radical méthyle, et R¹², il représente un atome d'hydrogène, un groupement -CH₂ COOH ou un radical méthyle.

Notons que si l'acide comprend plusieurs fonctions acides carboxyliques, celui-ci peut se trouver sous la forme d'un anhydride.

Selon un mode de réalisation plus particulier, le monomère de formule (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

En ce qui concerne les monomères de formule (II), on utilise de préférence des monomères pour lesquels R^{21} est un hydrogène, R^{23} est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyles, un radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone. Selon un autre mode de réalisation les monomères de formule (II) sont tels qu'ils viennent d'être décrits dans leur forme préférée, m étant de plus égal à 0.

Parmi les monomères de ce type, susceptibles d'être mis en œuvre, on peut citer ceux décrits dans les brevets EP 705854, US 4 138 381 ou encore US 4 384 096.

Le polymère obtenu par réaction des monomères (I) et/ou (II) est de préférence obtenu par polymérisation radicalaire.

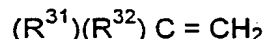
Un second mode de réalisation particulier de cette première variante consiste à mettre en œuvre un polymère (i) obtenu par polymérisation

- d'au moins un monomère de formule (I) :



formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C_1 - C_{10} comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

- d'au moins un monomère de formule (III) :



formule dans laquelle :

les radicaux R^{31} et R^{32} , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{10} , ou un atome d'hydrogène, à la condition que R^{31} et R^{32} , ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

de plus :

- si R^{31} est un atome d'hydrogène, alors R^{32} , représente un groupement $-COOR^a$, $-OCOR^a$, $-C_6H_4R^b$, $-CONHR^a$ ou $-CON(R^a)_2$,
- si R^{31} est un radical méthyle, alors R^{32} , représente un groupement $-COOR^a$, $-C_6H_4R^b$, $-CONHR^a$ ou $-CON(R^a)_2$,

formules dans lesquelles R^a , identiques ou non, représentent un groupement alkyle en C_1 - C_{10} ou un groupement hydroxyalkyle en C_1 - C_{10} , R^b représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 .

Ce qui a été décrit auparavant relativement aux définitions plus préférées du monomères (I) ne sera pas repris ici. On pourra donc s'y référer.

En ce qui concerne le monomère de formule (III), ce dernier peut être notamment choisi parmi les esters hydroxyalkyle en C₁-C₁₀ ou alkyle en C₁-C₁₀ des acides acrylique et méthacrylique. A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxybutyle.

On peut de même utiliser des esters insaturés tels que l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, le caproate de vinyle.

Le monomère (III) peut de même être choisi parmi des monomères comprenant un noyau aromatique. Par exemple, conviennent à la mise en œuvre de l'invention le styrène, le vinyltoluène, le ter-butylstyrène, l'hydroxystyrène, l'isopropylstyrène, le p-chlorostyrène.

Le monomère peut de même comprendre une fonction amide. Par exemple, les (méth)acrylamides N-substitués ou N,N'-disubstitués peuvent convenir à la réalisation de l'invention.

Le monomère (III) peut aussi être choisi parmi des monomères hydrocarbonés insaturés comme notamment le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.

Selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du 2,4,4 - triméthyl 1-pentène.

Il est précisé que le polymère (i) est obtenu plus particulièrement en effectuant une polymérisation radicalaire des monomères (I) et (III).

Ces composés préférés sont bien connus de l'homme de l'art. A titre de copolymère de ce type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Geroon® T36 (anhydride maléique/diisobutylène) commercialisé par Rhodia Chimie, ainsi que le Sokalan® CP9 (anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF.

Notons que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un polymère (i) comprenant les trois types de monomères qui viennent d'être décrits.

La masse moléculaire en poids des polymères (i) est plus particulièrement telle que la viscosité de la solution aqueuse de polymère et de tensioactif à bas point de fusion destinée à être séchée est inférieure ou égale à 10000 mPas, de préférence, inférieure ou égale à 5000 mPas (RVT Brookfield, 20 tour/min, aiguille n°5).

A titre d'indication, la masse moléculaire en poids des polymères (i) ne comprenant que des motifs (I) est inférieure à 200000 g/mol (mesurée par chromatographie par exclusion stérique).

A titre d'indication encore, la masse moléculaire en poids des autres polymères (i) est inférieure à 30000 g/mol, de préférence inférieure à 20000 g/mol (mesurée par chromatographie par exclusion stérique).

5 Il est précisé en outre que la masse moléculaire du polymère ainsi que les proportions respectives des monomères (I) et (II) et/ou (III) sont telles que la solution aqueuse comprenant ledit polymère et le tensioactif reste stable pendant au moins la durée de préparation de la composition selon l'invention (séchage) ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 20 et 80 % en poids.

10 Une deuxième variante de la présente invention est constituée par l'utilisation d'au moins un polymère (ii) issu de la polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) telle que définie précédemment et comportant, en outre, au moins un greffon hydrophobe hydrocarboné en C_4 - C_{30} , saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

15 Tout ce qui a été indiqué auparavant à propos du monomère de formule (I) reste applicable dans le cas du polymère (ii) et ne sera donc pas repris ici.

Notons que ce polymère est obtenu de préférence, en mettant œuvre une polymérisation radicalaire.

20 Mais plus particulièrement, le monomère (I) est choisi parmi les acides ou les anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

25 Par ailleurs, le greffon hydrophobe est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques comprenant 3 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 22 atomes de carbone, et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène. En outre, le greffon comprend une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides libres du polymère. Ainsi, le greffon est relié au squelette du polymère par l'intermédiaire de groupements ester et/ou amide, notamment.

30 De tels polymères greffés sont obtenus en mettant en œuvre des méthodes connues de l'homme de l'art consistant dans un premier temps à faire polymériser, de préférence par voie radicalaire le ou les monomères (I), puis à faire réagir une partie des fonctions carboxyliques libres, avec des réactifs choisis notamment parmi les alcools ou les amines propylique, hexylique, heptylique, laurylique, bénylique, éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés, les mono-, di- ou tristyrylphénols
35 éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés.

La masse moléculaire en poids des polymères (ii) est plus particulièrement telle que la viscosité de la solution aqueuse de polymère et de tensioactif à bas point de fusion destinée à être séchée est inférieure ou égale à 10000 mPas, de préférence,

inférieure ou égale à 5000 mPas (RVT Brookfield, 20 tour/min, aiguille n°5). A titre indicatif, la masse moléculaire en poids des polymères (II) est plus particulièrement inférieure à 30000 g/mole, de préférence inférieure à 20000 g/mol (mesurée par chromatographie par exclusion stérique).

5 Cependant, la masse moléculaire ainsi que les proportions respectives de monomère(s) (I) et de greffons hydrophobes sont telles que la solution aqueuse, comprenant ledit polymère et le tensioactif reste, stable pendant au moins la durée de préparation de la composition selon l'invention (séchage) ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 20 et 80 % en poids.

10 Les polymères (ii) peuvent en outre comprendre des motifs correspondant à des monomères de formule (III) décrite plus haut.

 Une troisième variante de la présente invention, consiste à employer un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (V), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, porteur d'un ou plusieurs
15 groupements hydroxyles ou précurseurs de groupements hydroxyles, polymère porteur d'au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, et pouvant être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.

 Le monomère (V) correspond plus particulièrement à la formule suivante :

20 (R⁵)(R⁵) C = CH₂

 formule dans laquelle les radicaux R⁵, identiques ou différents, représentent un radical, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀, l'un d'eux au moins étant un groupement hydroxyle ou précurseur d'un groupement hydroxyle.

 De préférence, l'un au moins des radicaux R⁵ porte un groupement précurseur
25 d'un groupement hydroxyle.

 Parmi les groupements précurseurs de groupements hydroxyles, notons tout particulièrement les fonctions esters pour lesquelles l'alcool est rattaché au monomère. Ainsi des monomères vinyliques du type de l'acétate de vinyle conviennent à l'invention.

 Cette variante est particulièrement appropriée pour l'obtention de polymères du
30 type alcool polyvinylique.

 Ce qui a été décrit auparavant concernant les greffons hydrophobes reste valable et ne sera pas repris dans cette partie du texte. Notons plus particulièrement que les greffons portent des fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions hydroxyles du polymère. Par exemples, ces greffons pourront être rattachés au squelette du polymère
35 par l'intermédiaire de liaisons ester, par exemple.

 La masse moléculaire en poids des polymères (iii) est plus particulièrement telle que la viscosité de la solution aqueuse de polymère et de tensioactif à bas point de fusion destinée à être séchée est inférieure ou égale à 10000 mPas, de préférence,

inférieure ou égale à 5000 mPas (RVT Brookfield, 20 tour/min, aiguille n°5). A titre indicatif, la masse moléculaire en poids des polymères (iii) est plus particulièrement inférieure à 30000 g/mole, de préférence 20000 g/mole (mesurée par chromatographie par exclusion stérique).

- 5 Cependant, la masse moléculaire ainsi que les proportions respectives de monomère(s) (I), éventuellement de monomères (III), et de greffons hydrophobes sont telles que la solution aqueuse, comprenant ledit polymère et le tensioactif reste, stable pendant au moins la durée de préparation de la composition selon l'invention (séchage) ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, 10 de préférence entre 20 et 80 % en poids.

 Une quatrième variante de la présente invention, consiste à employer en tant que polymère, au moins un polypeptide d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀ saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

- 15 Les polymères peptidiques d'origine naturelle ou synthétique sont des homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique, que des copolymères 20 dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'acides aminés d'autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut entre autres, citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

- 25 Parmi les polypeptides d'origine naturelle, on peut mentionner les protéines d'origine végétale ou animale, hydrosolubles ou hydrodispersables. Les protéines d'origine végétales sont de préférence des hydrolysats de protéines. Leur degré d'hydrolyse est plus particulièrement inférieur à 40 %.

- Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif, les protéines 30 provenant des graines protéagineuses, notamment celles de pois, féverole, lupin, haricot et lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles de blé, orge, seigle, maïs, riz, avoine, millet ; les protéines provenant de graines oléagineuses notamment celles du soja, arachide, tournesol, colza et noix de coco ; les protéines provenant de feuilles notamment luzerne et ortie ; les protéines provenant 35 d'organes végétaux et réserves enterrées notamment celles de pomme de terre, betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer par exemple, les protéines musculaires, notamment les protéines du stroma, la gélatine ; les protéines provenant du lait, notamment caséine, lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

5 Les protéines d'origine végétale et plus particulièrement les protéines provenant du soja et du blé sont préférées.

Ce qui a été indiqué auparavant à propos de la nature du greffon hydrophobe reste valable et ne sera pas repris ici.

Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polypeptide par l'intermédiaire de liaisons amide, ester, uréthane, amine.

10 Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions amines ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Les composés préférés présentent un degré de polymérisation faible. Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids est inférieure à 30000 g/mole, de préférence inférieure à 20000 g/mol (mesurée par chromatographie
15 par exclusion stérique).

Il est précisé que la masse moléculaire du polymère, ainsi que la proportion de greffon par rapport au polypeptide, sont telles que la solution aqueuse, comprenant ledit polymère et le tensioactif reste, stable pendant au moins la durée de préparation de la composition selon l'invention (séchage) ; la concentration en polymère étant comprise
20 entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 20 et 80 % en poids. De plus, la viscosité de la solution aqueuse de polymère et de tensioactif à bas point de fusion destinée à être séchée est plus particulièrement inférieure ou égale à 10000 mPas, de préférence, inférieure ou égale à 5000 mPas (RVT-Brookfield, 20 tour/min, aiguille n°5).

Selon une dernière variante de la présente invention, polymère est choisi parmi
25 les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant un greffon hydrophobe hydrocarboné, en C_4 - C_{30} , saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

De tels composés sont notamment décrits dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987.

30 A titre d'exemple non limitatif de polysaccharides fortement dépolymérisés, on peut citer ceux obtenus à partir du dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme xanthane et de galactomannanes tels que le guar ou la caroube.

Ces polysaccharides présentent de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

35 Au sujet des greffons hydrophobes, on pourra se référer à ce qui a été indiqué auparavant.

Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polysaccharide par l'intermédiaire de liaisons ester, amide, uréthane, amine.

Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions alcools ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids de ces polymères est inférieure à 30000 g/mole, de préférence inférieure à 20000 g/mol
5 (mesurée par chromatographie par exclusion stérique).

Cependant, il est précisé que la masse moléculaire du polymère dépolymérisé, ainsi que la proportion de greffon par rapport au polysaccharide sont telles que la solution aqueuse, comprenant ledit polymère et le tensioactif reste, stable pendant au moins la durée de préparation de la composition selon l'invention (séchage) ; la
10 concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 20 et 80 % en poids. De plus, la viscosité de la solution aqueuse de polymère et de tensioactif à bas point de fusion destinée à être séchée est plus particulièrement inférieure ou égale à 10000 mPas, de préférence, inférieure ou égale à 5000 mPas (RVT Brookfield, 20 tour/min, aiguille n°5).

15 Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles ou hydrodispersables en combinaison.

Il est possible d'ajouter à la composition selon l'invention, toute charge classique selon le domaine d'application auquel on la destine.

La quantité de charge peut varier dans de larges limites. A titre illustratif, la
20 quantité varie entre 0 et 50 (exclu) % en poids de la composition.

Parmi les charges, on peut citer les sels minéraux solubles comme les carbonates, bicarbonates de métaux alcalins (sodium, potassium), les sucres tels que le glucose, le saccharose, le lactose, la maltose, le dextrose, le dextran, la maltodextrine, etc. On peut de même incorporer des sels de calcium de métal alcalino-terreux, tels que
25 les chlorures de calcium ou de magnésium par exemple.

On peut aussi utiliser des agents antimottants, incorporés de préférence au moment l'étape de séchage, ou une fois cette dernière réalisée.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif à bas point de fusion et le polymère, peut aussi varier dans un large domaine. Cependant selon un mode de
30 réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le rapport pondéral des concentrations est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.

Le procédé de préparation de la composition va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste dans une première étape à préparer une solution en milieu aqueux, d'au moins un tensioactif à bas point de fusion,
35 d'au moins un polymère.

La préparation est réalisée par simple mélange des composés ci-dessus mentionnés. Elle peut avoir lieu dans tout appareil muni de moyens d'agitation mécaniques.

L'obtention du mélange est avantageusement réalisée à une température à laquelle le tensioactif se trouve sous une forme liquide.

La quantité de matière sèche du mélange avant l'opération de séchage est généralement comprise entre 40 et 70 % en poids.

5 Les teneurs respectives de divers constituants sont choisies de telle sorte que les solides séchés présentent la composition définie auparavant.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher le mélange ainsi obtenu pour obtenir un solide.

10 La méthode mise en œuvre pour éliminer l'eau du mélange et obtenir le solide, peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier. Ainsi, on peut envisager un séchage en étuve. Cependant, selon une réalisation particulière de l'invention, on met en œuvre une méthode de séchage dite rapide dudit mélange.

Convienient à ce titre le séchage par atomisation, ou mettant en œuvre des tambours Duprat®, la lyophilisation (congélation-sublimation).

15 Notons que les modes de séchage dont la cinétique est rapide (atomisation, sécheur Duprat®) sont avantageux car ils permettent d'obtenir des solides dont la répartition des divers éléments constitutifs est très homogène.

20 Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C. Ces températures sont données à titre-indicatif, et dépendent de la stabilité thermique des divers éléments.

25 Dans le cas d'opérations de séchage du mélange réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules (ou écailles) que l'on peut éventuellement broyer (pour obtenir une poudre). Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en œuvre ultérieure, comme
30 une étape d'agglomération, de manière à obtenir des granulés.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la composition selon l'invention peut être utilisée comme élément constitutif de formulations phytosanitaires, plus particulièrement de formulations solides.

35 Il est à noter que la composition selon l'invention est tout particulièrement appropriée pour l'obtention de formulation phytosanitaires se présentant sous la forme de composés extrudés.

La teneur en composition dans la formulation phytosanitaire est habituellement comprise entre 5 et 40 % en poids de la formulation phytosanitaire, de préférence entre 10 et 40 % en poids de la formulation phytosanitaire.

5 Par formulation phytosanitaire, on entend toute composition destinée à des applications dans le domaine de l'agriculture, comprenant au moins une matière biologiquement active, comme le sont notamment les pesticides, mais également les éléments nutritifs favorisant la croissance et le développement des plantes. Par pesticides, on désigne entre autres, les herbicides, les fongicides, les acaricides, les insecticides, les nématicides.

10 Il est à noter que la composition selon l'invention peut être utilisée avec tout type de matière active phytosanitaire. De préférence, on met en œuvre des matières actives solides.

A titre d'exemple non limitatif de matières actives convenables, on peut citer entre autres l'Améthryne, le Diuron, le Linuron, le Chlortoluron, l'Isoproturon, le Nicosulfuron, 15 le Metamitron, le Primsulfuron-méthyle, le Metsulfuron-méthyle, l'Aclonifen, l'Atrazine, le Chlorothalonil, le cymoxanil, le Mancozeb, le Zineb, la Phenmédipham, la famille des phénoxy, la famille des aminophosphates, aminop^hosphonates, le CMPP, le MCPA, le 2,4-D, la Simazine, le Bromoxynil, les produits actifs de la série des imidazolinones tels que l'Imazapyr, l'Imazaquine, l'Imazéthapyr, l'Imazaméthabenz.

20 En ce qui concerne les éléments nutritifs, il s'agit de préférence de sels métalliques comme le zinc et le fer, par exemple, et préférentiellement de manganèse. Ces sels sont utilisés sous forme de chélates de type E.D.T.A. par exemple ou de sulfates.

Parmi les matières actives préférées, on citera tout particulièrement les herbicides 25 choisis parmi les dérivés aminophosphates, ou aminophosphonates, et préférentiellement le glyphosate, le sulphosate, le glufosinate, ainsi que les sels organiques ou inorganiques respectifs de ces composés.

De préférence, les formulations selon l'invention comprennent du glyphosate (N-phosphonométhylglycine et ses dérivés), et plus particulièrement du glyphosate sous la 30 forme de sel.

A titre de sels convenables, on peut plus particulièrement citer les sels de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium ; les sels d'ammonium, de type $N(R)_4^+$ pour lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C_1-C_6 , linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement 35 substitué par un groupement hydroxyle ; ou encore les sels de sulfonium ; lesdits sels étant présents seuls ou en combinaison.

Parmi les sels d'ammonium on peut citer tout particulièrement, les amines secondaires ou primaires comme l'isopropylamine, la diméthylamine ou les diamines

comme l'éthylènediamine. Quant aux sels de sulfonium, le triméthylsulfonium convient parfaitement ; les sels d'isopropylamine et le sel de triméthylsulfonium étant préférés.

La quantité de matière active dans la formulation phytosanitaire solide représente habituellement 30 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition phytosanitaire solide.

La formulation phytosanitaire peut de même les additifs classiques dans le domaine.

Ainsi, elles peuvent comprendre de manière avantageuse des composés dont le rôle est d'augmenter l'efficacité de la matière active. Par exemple, pour ce qui est des aminophosphates, et tout particulièrement du glyphosate, on peut citer les sels d'ammonium, comme le sulfate d'ammonium par exemple. La teneur en ce type de composé peut représenter jusqu'à 40 % en poids de la formulation phytosanitaire.

Les formulations peuvent de même comprendre des agents dispersants, comme par exemple, des polymères du type des lignosulfonates (sels de sodium, calcium ou ammonium) éventuellement combiné à un di- ou tri-styrylphénol éthoxylé, éventuellement sulfaté, et neutralisé, les copolymères anhydride maléique / isobutylène (sels de sodium ou d'ammonium), les acides phénylsulfoniques condensés (sels de sodium), ou encore les polymères naphthalènesulfonate / formaldéhyde condensés (sels de sodium ou d'ammonium). La teneur en agent dispersant est habituellement inférieure ou égale à 20 % en poids de la formulation.

A titre d'additif possible des formulations phytosanitaires, on peut aussi mentionner les agents mouillants, à raison d'une teneur allant jusqu'à 10 % en poids de la formulation. Ces derniers peuvent entre autres, être choisis parmi les agents anioniques tels que par exemple les alkylnaphtalène sulfonates, les alkylbenzènes sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyltaurates, les alkylsulfates. On peut aussi employer des agents mouillants non ioniques tels que les diols acétyléniques, les alkylphénols éthoxylés, etc.

Comme additif du type des agents désintégrants et/ou liants, peuvent convenir notamment l'amidon, les polyvinylpyrrolidones réticulées, la cellulose microcristalline, la carboxyméthylcellulose de sodium réticulée, les polysaccharides du soja, les résines échangeuses d'ions, les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, les alkylphénols polyéthoxylés. La teneur en ce type de composés, lorsqu'ils sont présents, est en général d'au plus 10 % en poids de la formulation.

Des agents anti-mottant peuvent aussi être employés, comme les phosphates d'ammonium ou de sodium, le carbonate ou bicarbonate de sodium, l'acétate de sodium, le métasilicate de sodium, les sulfates de magnésium, zinc ou calcium, l'hydroxyde de magnésium, le chlorure de calcium, les tamis moléculaires, les

alkylsulfosuccinates de sodium, les oxydes de baryum ou de calcium. La teneur en ces additifs reste habituellement inférieure à 10 % en poids de la formulation.

Des agents stabilisants peuvent entrer dans la composition des formulations phytosanitaires, à raison de 10 % en poids de la formulation au plus, comme par exemple les sulfates de métaux alcalino-terreux ou de transition, l'hexamétaphosphate de sodium, le chlorure de calcium, l'anhydride borique.

On peut de plus ajouter aux formulations, des charges inertes comme les argiles, les silices synthétiques et de diatomées, les silicates de calcium ou magnésium, le dioxyde de titane, les oxydes d'aluminium, zinc ou calcium, les carbonates de calcium ou de magnésium, les sulfates de sodium, ammonium, calcium, le noir de carbone. Les charges peuvent représenter jusqu'à 50 % en poids de la formulation.

Mais d'autres composés peuvent de même entrer dans la composition des formulations phytosanitaires, comme des tensioactifs supplémentaires, des agents anti-mousses, etc.

Les formulations phytosanitaires peuvent être obtenues par mélange de ces divers éléments constitutifs. Ce mélange peut être réalisé à sec, éventuellement en broyant l'ensemble, si la nature des composés le permet. Il est suivi habituellement d'une étape d'agglomération par ajout d'un milieu aqueux, de préférence de l'eau, aux particules obtenues. Une fois l'agglomération effectuée, on met en forme le mélange par extrusion ou granulation. Enfin, on met en œuvre une étape de séchage.

L'opération d'extrusion ou de granulation est réalisée selon des techniques bien connues de l'homme de l'art, par exemple extrusion à travers une filière, une grille, etc., ou granulation à l'aide d'un drageoir, d'une turbosphère, entres autres.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE 1

Dans une cuve, on introduit 50 kg d'une solution aqueuse de Geroxon T36[®] à 26,3 % d'extrait sec (commercialisé par la société Rhodia Chimie) et 13,5 kg de Rhodasurf 860 P[®] (alcool éthoxylé - commercialisé par la société Rhodia Chimie).

On ajoute ensuite une solution comprenant 600 ml d'eau permutée et 250 g d'hydroxyde de sodium.

Puis on agite l'ensemble à température ambiante pendant une heure (80 tour/minute).

On obtient alors une solution dont l'extrait sec est de 40 %.

La viscosité de la solution est de 1100 mPa.s (Brookfield RTV 20, aiguille 4).

La solution est ensuite séchée dans un sécheur Duprat[®] (tambour tournant raclé). Conditions : Pvapeur dans le tambour : 3 bar (environ 135°C) ; temps de contact de la solution avec le tambour : 29 secondes ; débit de poudre : 5,6 kg/h.

5 On obtient une poudre dont la teneur en eau est de 2,5 % en poids.

Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre après redissolution dans l'eau de la poudre sont mesurées par un tensiomètre LAUDA à goutte pendante.

La courbe donnée en figure 1 représente la tension de surface de la composition selon l'invention une fois redissoute, comparée avec celle d'une solution comprenant
10 seulement le tensioactif.

La courbe montre bien que les propriétés de tensions de surface sont conservées.

EXEMPLE 2

1/ Préparation du tensioactif sec

15 On mélange 63,4 g de Rhodafac ARB 70 (mélange d'alkylphosphates acides éthoxylés - solution à 70 % poids dans l'eau - commercialisé par Rhodia Chimie) et 37 g d'ESA EP 796 (copolymère acide maléique / acide acrylique (Mw \approx 150000 g/mol - solution à 46,2 % poids dans l'eau - commercialisé par BASF).

On ajoute ensuite 15,1 g de soude (50 % poids) sous agitation et l'on sèche le
20 mélange résultant, sous forme d'un film mince, à l'étuve pendant 12 heures à 75°C.

On obtient un solide cristallisé que l'on peut broyer.

La composition obtenue contient 68 % de Rhodafac ARB sous forme sèche.

2/ Préparation d'une formulation à base de glyphosate

25 On mélange 53,5 % de glyphosate (équivalent acide - 100 % de matière active) avec 21 % de sulfate d'ammonium et 25,5 % du tensioactif sec obtenu au point 1.

On ajoute ensuite 11, 5 ml d'eau pour 100 g de mélange ci-dessus et on extrude l'ensemble.

Les granulés sont ensuite séchés.

30 Il est à noter qu'il n'est pas possible d'extruder un mélange comprenant 44,4 % de glyphosate (équivalent acide - 100 % de matière active), 37,6 % de sulfate d'ammonium et 17,8 % de Rhodafac ARB 70 (solution à 70 % dans l'eau).

REVENDICATIONS

1. Composition se présentant sous une forme solide, comprenant :
 - au moins un tensioactif à bas point de fusion,
 - 5 • au moins un polymère choisi parmi :
 - (i) les polymères ou copolymères obtenus par polymérisation
 - d'au moins un monomère (I) porteur d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les suivantes : acide carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou précurseur d'acide carboxylique, ou acide sulfonique, sous forme acide ou salifiée, et/ou
 - 10 • d'au moins un monomère (II) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé, et éventuellement
 - d'au moins un monomère (III), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, non ionique en C₃-C₁₂ ;
 - 15 (ii) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère (I) porteur d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les suivantes : acide carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou précurseur d'acide carboxylique, ou acide sulfonique, sous forme acide ou salifiée, polymère comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - 20 (iii) les polymères obtenus par polymérisation d'au moins un monomère (V), linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, porteur d'un ou plusieurs groupements hydroxyles ou précurseur de groupements hydroxyles, polymère comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - 25 (iv) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - 30 (v) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif à bas point de fusion et le polymère est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.
- 35

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère (i) est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) $(R^1)(R^1) C = C(R^1) - COOH$; formule dans laquelle les radicaux R^1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{10} comprenant éventuellement un groupement $-COOH$, un groupement $-COOH$; ledit acide pouvant se trouver sous la forme d'un anhydride s'il comprend plusieurs fonctions carboxyliques.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (i) est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule (II) $CH_2=C(R^{20})-C(O)-O-[CH(R^{21})CH(R^{22})O]_m-[CH_2-CH_2O]_n-R^{23}$

formule dans laquelle :

R^{20} est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

R^{21} et R^{22} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, à la condition que l'un et l'autre ne soient pas simultanément un radical alkyle ou un atome d'hydrogène,

* R^{23} est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 6 à 30 atomes de carbone,

* n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 et m est compris entre 0 et 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 ; la position des blocs $-CH(R^{21})CH(R^{22})O-$ et $-CH_2-CH_2O-$ pouvant être intervertie.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (i) est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule (III) $(R^{31})(R^{32}) C = CH_2$

formule dans laquelle :

* les radicaux R^{31} et R^{32} , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en $C_1 - C_{10}$, ou un atome d'hydrogène, à la condition que R^{31} et R^{32} , ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

* de plus :

- si R^{31} est un atome d'hydrogène, alors R^{32} représente un groupement $-COOR^a$, $-OCOR^a$, $-C_6H_4R^b$, $-CONHR^a$ ou $-CON(R^a)_2$
- si R^{31} est un radical méthyle, alors R^{32} représente un groupement $-COOR^a$, $-C_6H_4R^b$, $-CONHR^a$ ou $-CON(R^a)_2$,

formules dans lesquelles R^a , identiques ou non, représentent un groupement alkyle en C_1-C_{10} ou un groupement hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , R^b représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupement alkyle en C_1-C_4 .

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (i) est obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) et au moins un monomère de formule (II), ou d'au moins un monomère de formule (I) et au moins un monomère de formule (III).
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique, correspondant à la formule suivante : $(R^{11})HC = C(R^{12})COOH$ formule dans laquelle :
- * R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-COOH$ ou un groupement $-(CH_2)_n - COOH$ dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - * R^{12} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-(CH_2)_m - COOH$ dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- ledit acide pouvant se trouver sous la forme d'un anhydride s'il comprend plusieurs fonctions carboxyliques.
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est tel que le radical R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-COOH$ ou $-(CH_2)-COOH$, un radical méthyle, et le radical R^{12} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-CH_2-COOH$ ou un radical méthyle.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (II) est tel que R^{23} est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyles, un radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monomère (III) est choisi parmi l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxybutyle, l'acétate de vinyle, le butyrate de

- vinyle, le caproate de vinyle, le styrène, le vinyltoluène, le ter-butylstyrène, l'hydroxystyrène, l'isopropylstyrène, le p-chlorostyrène, les (méth)acrylamides N-substitués ou N,N'-disubstitués, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (ii) peut comprendre en outre un ou plusieurs motifs correspondant à des monomères de formule (III).
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le greffon est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques, comprenant 4 à 30 atomes de carbone et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du 2,4,4 triméthyl-1-pentène.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère (iii) est issu de la polymérisation d'un monomère (V) correspondant plus particulièrement à la formule suivante :
- $$(R^5)(R^5)C = CH_2 \text{ (V)}$$
- formule dans laquelle les radicaux R^5 , identiques ou différents, représentent un radical, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{10} , l'un d'eux au moins étant un groupement hydroxyle ou précurseur d'un groupement hydroxyle, comme les fonctions esters pour lesquelles l'alcool est rattaché au monomère.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les polypeptides (iv) sont choisis parmi les homopolymères et copolymères dérivés au moins de l'acide aspartique, glutamique.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les polysaccharides (v) sont choisis parmi les composés fortement dépolymérisés obtenus à partir de dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme xanthane, et de galactomannanes, tels que le guar ou la caroube.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif à bas point de fusion est choisi parmi :

- les alcools gras polyoxyalkylénés
- les triglycérides polyoxyalkylénés
- 5 - les esters d'acides gras polyoxyalkylénés
- les esters de sorbitan polyoxyalkylénés
- les amides d'acides gras polyoxyalkylénés
- les amines grasses polyoxyalkylénées
- les amidoamines polyoxyalkylénées
- 10 - les di(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés
- les alkylphénols polyoxyalkylénés
- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine
- 15 - les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les dérivés d' α - ou de β -pinènes polyoxyalkylénés
- les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation du glucose avec des alcools gras primaires présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀ ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3 par mole d'alkylpolyglycoside ;
- 20 - Les alcools gras polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- les di(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés
- les alkylphénols polyoxyalkylénés sulfatés ou phosphatés.

25 **19.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif à bas point de fusion présente un point de fusion inférieur à 80°C, plus particulièrement, inférieur à 50°C.

30 **20.** Procédé de préparation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :

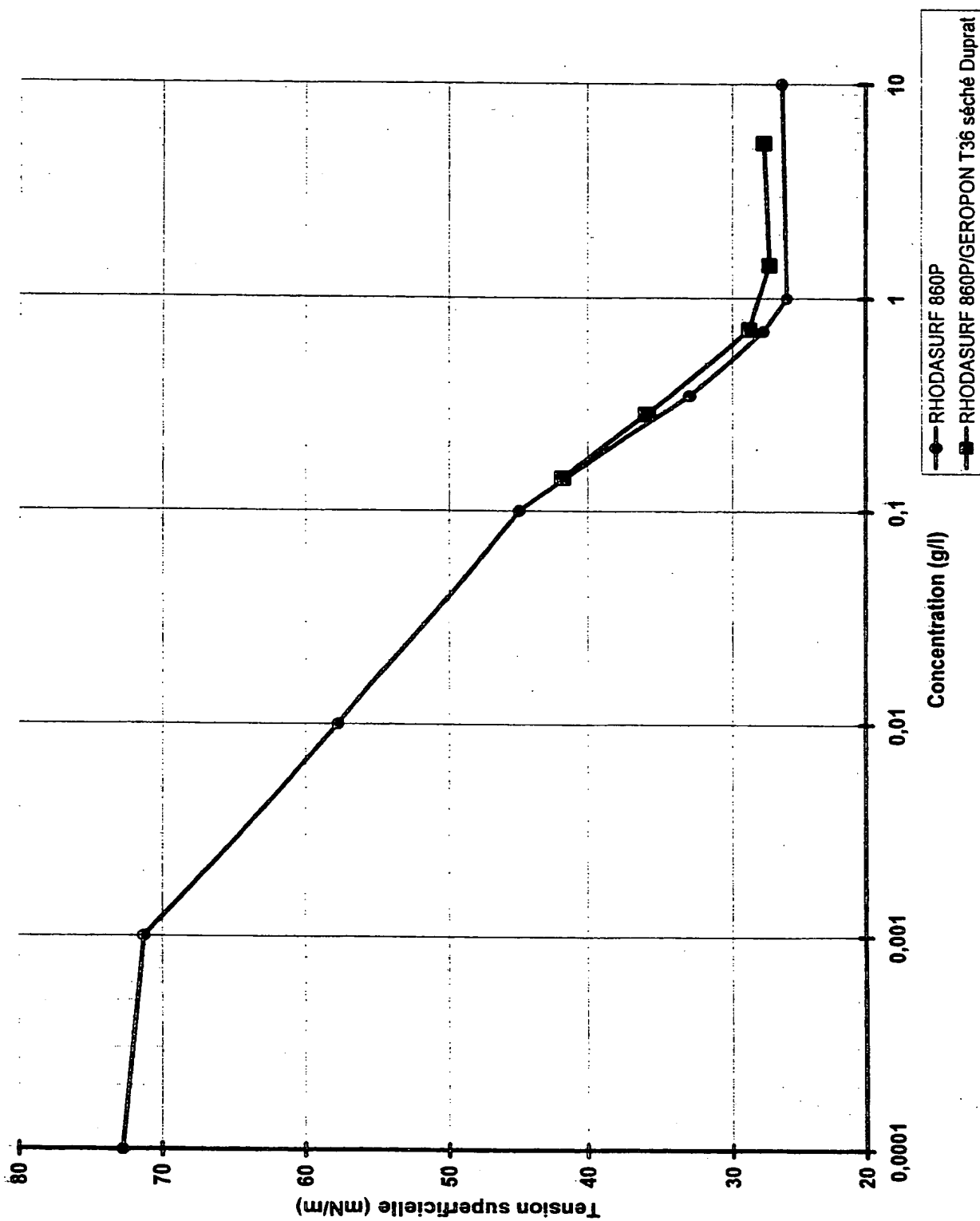
- on prépare une solution aqueuse comprenant au moins un tensioactif à bas point de fusion, au moins un polymère,
- on sèche la solution ainsi obtenue.

35 **21.** Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on prépare une solution comprenant 10 à 99 % en poids de matières sèches, de préférence 30 à 80 % en poids.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue un séchage par atomisation.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue un séchage au moyen d'un sécheur comprenant un tambour tournant raclé.

24. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 ou obtenue selon l'une des revendications 20 à 23, en tant qu'élément constitutif de formulations phytosanitaires.



PCT/FR 00/01111

IPC 7 B01F17/00

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 B01F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

X

WO 97 06307 A (PROCTER & GAMBLE)
20 February 1997 (1997-02-20)
page 31, line 5 -page 32, line 2; claims
1-10

1, 2, 18,
19

A

US 4 508 705 A (DWAIPAYAN CHAUDHURI)
2 April 1985 (1985-04-02)
claims 1-19

A

W0 93 23022 A (PROCTER & GAMBLE)
25 November 1993 (1993-11-25)
page 5, line 10-16; claims 1-7

9

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

^o Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2000

Date of mailing of the international search report

12/09/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9706307 A	20-02-1997	US 5705164 A AU 6598996 A CA 2228261 A EP 0842327 A JP 11510222 T	06-01-1998 05-03-1997 20-02-1997 20-05-1998 07-09-1999
US 4508705 A	02-04-1985	NONE	
WO 9323022 A	25-11-1993	US 5281420 A CA 2135603 A,C EP 0641199 A FI 945437 A JP 10512845 T	25-01-1994 25-11-1993 08-03-1995 18-11-1994 08-12-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01111

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01F17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01F A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 06307 A (PROCTER & GAMBLE) 20 février 1997 (1997-02-20) page 31, ligne 5 -page 32, ligne 2; revendications 1-10	1,2,18, 19
A	US 4 508 705 A (DWAIPAYAN CHAUDHURI) 2 avril 1985 (1985-04-02) revendications 1-19	
A	WO 93 23022 A (PROCTER & GAMBLE) 25 novembre 1993 (1993-11-25) page 5, ligne 10-16; revendications 1-7	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

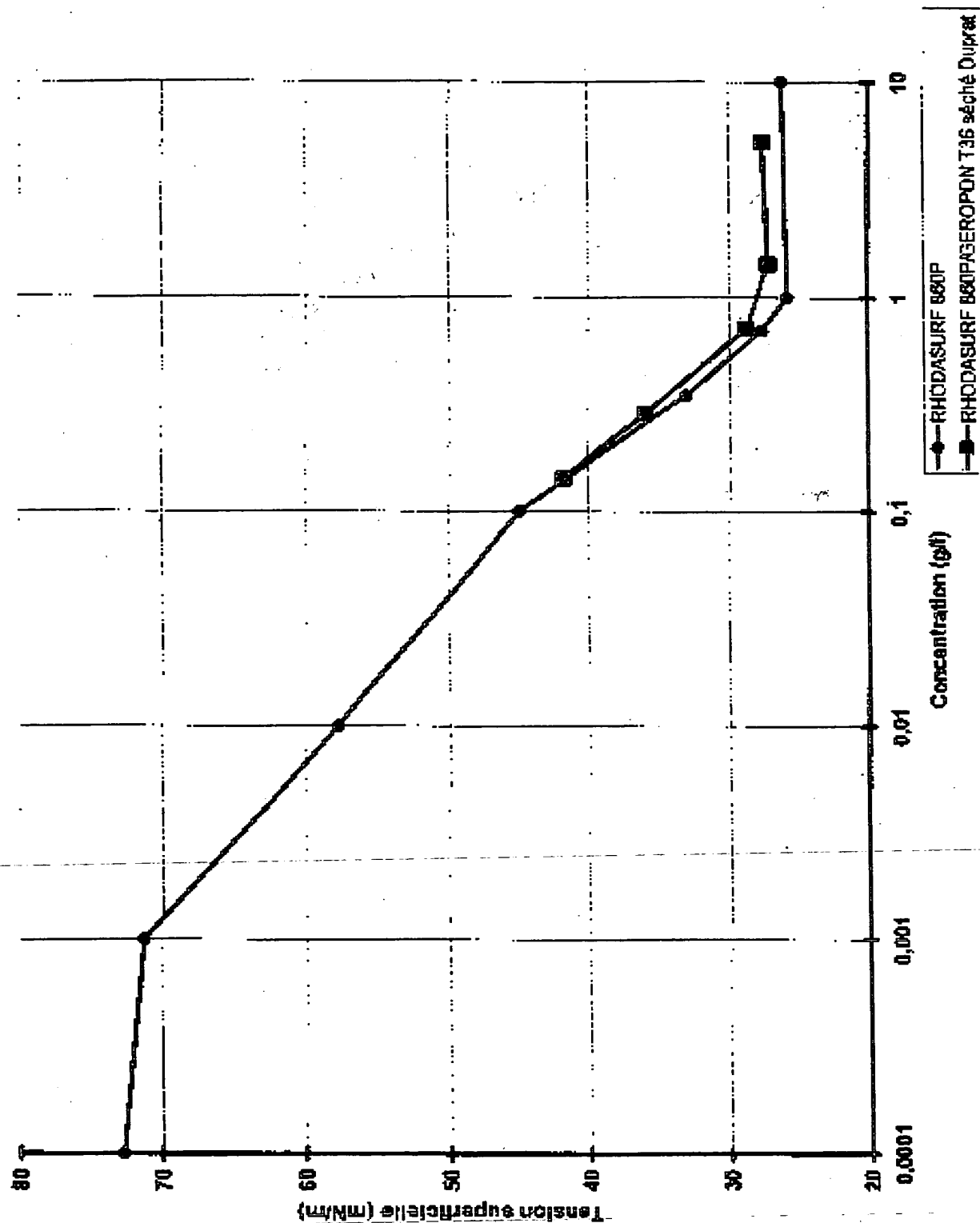
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01111

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9706307 A	20-02-1997	US 5705164 A AU 6598996 A CA 2228261 A EP 0842327 A JP 11510222 T	06-01-1998 05-03-1997 20-02-1997 20-05-1998 07-09-1999
US 4508705 A	02-04-1985	AUCUN	
WO 9323022 A	25-11-1993	US 5281420 A CA 2135603 A,C EP 0641199 A FI 945437 A JP 10512845 T	25-01-1994 25-11-1993 08-03-1995 18-11-1994 08-12-1998



THIS PAGE BLANK (USPTO)